




GROUND SURFACE LAYER FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Patent number: JP6060362
Publication date: 1994-03-04
Inventor: HAYASHI KAZUYUKI; IWASAKI KEISUKE; TANAKA YASUYUKI; OSUGI MINORU; HARADA TOSHIHARU; ISOAI MASARU; TAKAMA KAZUYUKI
Applicant: TODA KOGYO CORP
Classification:
- **international:** (IPC1-7): G11B5/704
- **european:** G11B5/733; G11B5/738
Application number: JP19920232959 19920807
Priority number(s): JP19920232959 19920807

Also published as:

 EP0582472 (A)
 US5587232 (A)
 EP0582472 (B)

Report a data error he

Abstract of JP6060362

PURPOSE: To provide the magnetic recording medium having a magnetic recording layer of a thin film which is small in light transmissivity, is smooth and is free from uneven thickness when the magnetic recording layer is provided on a nonmagnetic ground surface layer for the magnetic recording medium.
CONSTITUTION: The nonmagnetic ground surface layer for the magnetic recording medium consisting of a coating film compsn. contg. nonmagnetic particle powder of acicular alpha-Fe₂O₃ particles coated with an Al compd. and a binder resin is formed on a nonmagnetic base. The acicular alpha-Fe₂O₃ particles coated with the Al compd. are nonmagnetic particle powder having 0.05 to 0.25µm average major axis diameter, 0.010 to 0.035µm average minor axis diameter, ≤1.40 geometrical standard deviation and 2 to 20 axial ratio.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 6 0 3 6 2

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 3 月 4 日

(51) Int. Cl. ⁵

G11B 5/704

識別記号

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 2 3 2 9 5 9

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 8 月 7 日

(71) 出願人 0 0 0 1 6 6 4 4 3

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町 7 番 1 号

(72) 発明者 林 一之

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 岩崎 敬介

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 田中 泰幸

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用下地層

(57) 【要約】

【目的】 表面平滑性と強度とが優れている磁気記録媒体用非磁性下地層を提供し、当該下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層を有する磁気記録媒体が得られる。

【構成】 非磁性支持体上に、Al 化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃ 粒子からなる非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層を形成する。前記 Al 化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃ 粒子は平均長軸径 0.05~0.25 μ m、平均短軸径 0.010~0.035 μ m、粒度分布が幾何標準偏差で 1.40 以下及び軸比 2~20 である非磁性粒子粉末である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末が Al 化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃ 粒子からなる非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体用非磁性下地層。

【請求項 2】 Al 化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃ 粒子からなる非磁性粒子粉末が、平均長軸径 0.05~0.25 μ m、平均短軸径 0.010~0.035 μ m、粒度分布が幾何標準偏差で 1.40 以下及び軸比（長軸径／短軸径）2~20 であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体用非磁性下地層。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面平滑性が優れた磁気記録媒体用非磁性下地層に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】殊に、近時におけるビデオテープの高画像高画質化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数が益々高くなっている。即ち、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0004】そこで、短波長信号に対しても高出力特性、殊に、S/N 比を向上させる為の努力がなされており、この事実は、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」（1982 年）第 74 頁の「……記録再生の特性において、電磁変換特性の面、即ちノイズ低減、S/N 比、感度、周波数特性の向上、並びに出力変動の低減等の高密度記録ための要因を克服するために課せられる磁性塗膜層の設計上の大きな課題は、（1）磁性粒子の均一分散並びに磁場配向性の向上、（2）塗膜中の磁性粒子の高充填率化、（3）表面平滑性に優れ、厚みむらがないという点である。……」なる記載及び第 312 頁の「……塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その為には保磁力 H_c と残留磁化 B_r が……共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。……」なる記載の通りである。

【0005】磁気記録層の薄膜化が進む中で、いくつかの問題が生じている。第一に、磁気記録層の平滑化と厚みむらの問題であり、周知の通り、磁気記録層を平滑で厚みむらがないものとするためには、ベースフィルムの

表面もまた平滑でなければならない。この事実は、例えば、工学情報センター出版部発行「磁気テープ—ヘッド走行系の摩擦摩耗発生要因とトラブル対策—総合技術資料集（—以下、総合技術資料集という—）」（昭和 62 年）第 180 及び 181 頁の「……硬化後の磁性層表面粗さは、ベースの表面粗さ（バック面粗さ）に強く依存し両者はほぼ比例関係にあり、……磁性層はベースの上に塗布されているからベースの表面を平滑にすればするほど均一で大きなヘッド出力が得られ S/N が向上する。……」なる記載の通りである。

【0006】第二に、ベースフィルムもまた磁性層の薄膜化と同様に薄膜化が進んでおり、その結果、ベースフィルムの強度が問題となってきた。この事実は、例えば、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第 77 頁の「……高密度記録化が今の磁気テープに課せられた大きなテーマであるが、このことは、テープの長さを短くしてカセットを小型化していく上でも、また長時間記録に対しても重要となってくる。このためにはフィルムベースの厚さを減らすことが必要な訳である。……このように薄くなるにつれてテープのスティフネスが急激に減少してしまうためレコーダーでのスムーズな走行がむずかしくなる。ビデオテープの薄型化にともない長手方向、幅方向両方向に渡ってのこのスティフネスの向上が大いに望まれている。……」なる記載の通りである。

【0007】第三に、磁性粒子の微粒子化と磁気記録層の薄膜化とによって光透過率が大きくなるという問題である。即ち、磁気テープ、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の走行の停止は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われている。磁気記録媒体の薄膜化や磁気記録層中に分散されている磁性粒子粉末の超微粒子化に伴って磁気記録層全体の光透過率が大きくなるとビデオデッキによる検知が困難となる為、磁気記録層にカーボンブラック等を添加して光透過率を小さくすることが行われている。そのため、現行のビデオテープにおいては磁気記録層へのカーボンブラック等の添加は必須となっている。

【0008】尚、非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させてなる下層を少なくとも一層設けてなる磁気記録媒体に関する先行技術として特開昭 63-187418 号公報及び特開平 4-167225 号公報等が挙げられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述の通り、磁気記録層の薄膜化によって光透過率が大きくなるという問題を解決するためには、磁気記録層にカーボンブラック等の添加が必須となっている。

【0010】しかし、非磁性のカーボンブラック等の添加は、高密度記録化を阻害するばかりでなく、薄膜化をも阻害しており、磁気テープの表面からの磁化深度を浅

くして、磁気テープの薄膜化をより進めるためには、磁気記録層に磁性粒子粉末以外の非磁性粒子粉末を添加することは望ましくない。

【0011】そこで、前出特開昭63-187418号公報に記載された方法においては、非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させてなる下層を少なくとも一層設けることにより、光透過率を改善するとともに表面性の悪化や電磁変換特性を劣化させる等の問題を解決したとされている。

【0012】同公報には、非磁性粉末として多くの物質が記載されており、また、粒子径としても非常に広い範囲の粒状または針状の粒子粉末が使用できるとされている。

【0013】本発明者は、それらの非磁性粒子粉末をそれぞれ検討したところ、粒状の非磁性粒子粉末を用いた場合は、勿論、針状の非磁性粒子粉末を用いた場合においても、表面平滑性や強度が未だ不十分であることが判った。

【0014】また、前出特開平4-167225号公報の実施例に開示されている針状 α -FeOOHを用いた場合には、針状 α -FeOOH粒子表面に多くの結晶水を含んでいるために、結合剤樹脂や溶剤とのなじみが悪く、所望の分散度が得られ難い。

【0015】そこで、本発明は、表面平滑性と強度とが優れている磁気記録媒体用非磁性下地層を提供し、当該下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層が得られることを技術的課題とする。

【0016】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0017】即ち、本発明は、非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末がAl化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃粒子からなる非磁性粒子粉末であることからなる磁気記録媒体用非磁性下地層及び前記Al化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃粒子からなる非磁性粒子粉末が、平均長軸径0.05~0.25 μ m、平均短軸径0.010~0.035 μ m、粒度分布が幾何標準偏差で1.40以下及び軸比(長軸径/短軸径)2~20であることからなる磁気記録媒体用非磁性下地層である。

【0018】次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

【0019】本発明における針状 α -Fe₂O₃粒子粉末は、通常の①第一鉄塩水溶液に当量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイ

ト粒子を生成させる方法、②第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られるFeCO₃を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法、③第一鉄塩水溶液に当量未満の水酸化アルカリ水溶液又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中のFe³⁺に対し当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法及び④第一鉄水溶液と当量未満の水酸化アルカリ又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等により得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とする。

【0020】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に、粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されているNi、Zn、P、Si等の異種元素が添加されていても支障はない。

【0021】前駆体粒子である針状ゲータイト粒子を200~500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350~800℃の温度範囲で加熱処理により焼きなましをして針状 α -Fe₂O₃粒子を得る。

【0022】尚、脱水又は焼きなましされる針状ゲータイト粒子の表面にP、Si、B、Zr、Sb等の焼結防止剤が付着していても支障はない。

【0023】350~800℃の温度範囲で加熱処理により焼きなましをするのは、脱水されて得られた針状 α -Fe₂O₃粒子の粒子表面に生じている空孔を焼きなましにより、粒子の極表面を溶融させて空孔をふさいで平滑な表面状態とさせることが好ましいからである。

【0024】本発明において用いられる針状 α -Fe₂O₃粒子粉末は、前記脱水又は焼きなましをして得られた針状 α -Fe₂O₃粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al化合物を添加しpH調整をして前記針状 α -Fe₂O₃粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施すことにより得られる。

【0025】本発明におけるAl化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。

【0026】この場合におけるAl化合物の添加量は、針状 α -Fe₂O₃粒子粉末に対しAl換算で0.01~50.00重量%である。0.01重量%未満である

場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50.00重量%を越える場合には、粒子表面以外に浮遊するAl化合物同士が相互作用をする為に好ましくない。

【0027】本発明において針状 α -Fe₂O₃粒子の被覆においてAl化合物を被覆することを必須条件とするのは、針状 α -Fe₂O₃粒子を下地層としての結合剤樹脂中に分散させる場合に、針状 α -Fe₂O₃粒子の粒子表面にAl化合物を被覆したものが結合剤樹脂とのなじみがよく、容易に所望の分散度が得られ易くなる為である。

【0028】本発明においては、Al化合物とともに、Si化合物をはじめとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sbから選ばれる化合物の1種又は2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物とともに用いるこれら化合物の添加量は、それぞれ針状 α -Fe₂O₃粒子粉末に対し0.01~50.00重量%の範囲である。0.01重量%未満である場合には、添加による分散性向上効果が殆どなく、50.00重量%を越える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をする為に好ましくない。

【0029】本発明においては、表面処理された針状 α -Fe₂O₃粒子の平均長軸径が0.05~0.25 μ m、短軸径が0.010~0.035 μ m、粒度分布が幾何標準偏差で1.40以下及び軸比（長軸径/短軸径以下同じ）が2~20である。

【0030】平均長軸径が0.05 μ m未満の場合には、結合剤樹脂中における分散が困難となる為に好ましくない。平均長軸径が0.25 μ mを越える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、表面平滑性を害するので好ましくない。

【0031】平均短軸径が0.010 μ m未満の場合には、結合剤樹脂中における分散が困難となる為に好ましくない。平均短軸径が0.035 μ mを越える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、表面平滑性を害するので好ましくない。

【0032】粒度分布が幾何標準偏差で1.40を越える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与える為に好ましくない。

【0033】軸比が2未満の場合には、所望の塗膜強度が得られ難くなる為に好ましくない。軸比が20を越える場合には、粒子同士の相互作用が増大し、分散に悪影響を与える為に好ましくない。

【0034】本発明における結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルマレイン酸ウレタンエラストマー、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹

脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネートポリマー、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には-OH、-COOH、-SO₃M、-OP(O)₂M、-NH₂等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。

【0035】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層は、非磁性支持体上に表面処理した針状 α -Fe₂O₃粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を塗布し塗膜を形成することにより得られる。尚、非磁性下地層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加しても支障はない。

【0036】非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルムおよびアルミニウム、ステンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することができる。

【0037】本発明における非磁性支持体上に塗膜組成物を塗布して乾燥させた後の下地層の塗膜厚さは、1~10 μ mの範囲である。1 μ m未満の場合には、ベースフィルムの表面粗さを改善することができないばかりか、強度も不十分である。10 μ mを越えてもよいが、薄膜の磁気記録媒体を得るためには10 μ m以下とする必要があり、好ましくは2~4 μ mの範囲である。

【0038】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層の上に、磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を塗布し磁気記録層を形成することにより磁気記録媒体とすることができる。

【0038】磁気記録層中には、通常用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0040】磁気記録層における磁性粒子粉末としては、マグヘマイト粒子粉末、マグネタイト粒子粉末、マグヘマイトとマグネタイトとの中間酸化物であるベルトライド化合物粒子粉末等の磁性酸化鉄粒子粉末、これらの磁性酸化鉄粒子粉末にFe以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B等の異種元素を含有させた粒子若しくはこれら磁性酸化鉄粒子にCo等を被着させた粒子、鉄を主成分とする金属磁性粒子、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B等を含有する鉄合金磁性粒子、板状Baフェライト粒子粉末並びにこれに保磁力低減剤である2価金属（Co、Ni、Zn等）と4価金属（Ti、Sn、Zr等）とを含有させた板状複合フェライト粒子粉末等のいずれも用いることができる。また、磁性粒子粉末は、針状、紡錘状、立方状、板状等のいずれであってもよい。

【0041】磁気記録層における結合剤樹脂には、前記下地層を形成するのに用いたものを用いることができる。

【 0 0 4 2 】

【作用】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層は、表面平滑性と強度とが優れているので、その表面に磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を塗布して磁気記録媒体とした場合において光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層が得られる。

【 0 0 4 3 】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層が表面平滑性と強度とが優れているのは次の理由による。即ち、前出「総合技術資料集」第 3 3 9 頁の「…針状の α -Fe₂O₃ のような棒状とみなされる顔料粒子はコーティングするときにせん断力がかかる塗り方をすると、支持体に平行に配列する。…支持体に平行な棒状粒子は垂直な場合よりも隠ぺい力や光沢が大きく、光や気体の透過性は少ない。なお、この顔料の配列の差は塗膜の力学的性質にも影響を及ぼし、支持体に水平なほど引張り強さは大きく伸びは小さくなる。…」なる記載の通り、針状粒子は塗布時に配向させることができ、配向させた針状粒子は透過率が小さくなり、表面平滑性と強度とが向上することがわかっている。

【 0 0 4 4 】しかしながら、前出「総合技術資料集」第 3 4 3 頁の「…磁性粉粒子の分散性が悪いと、表面の平滑性も悪くなるが、配向性にも影響して磁気特性を低下させる。…」なる記載の通り、粒子粉末の分散性が問題となっている。

【 0 0 4 5 】本発明者は、表面平滑性と強度とを向上させることができる非磁性針状粒子粉末を種々検討した結果、磁気記録媒体用非磁性下地層に用いる非磁性粒子粉末も磁気記録層に使用されている磁性粒子粉末と同じ酸化鉄粒子粉末である方がベースフィルムに塗布して形成する場合に結合剤樹脂とのなじみが増し接着性や耐久性も高く良好なものが得られると考え、非磁性の針状 α -Fe₂O₃ 粒子を選定した。

【 0 0 4 6 】しかし、針状 α -Fe₂O₃ 粒子を結合剤樹脂中に分散させて塗布しただけでは配向が充分ではなく、充分な表面平滑性が得られず、強度もでないことがわかったので、針状 α -Fe₂O₃ 粒子を結合剤樹脂中に分散させやすい粒子とするために種々検討した結果、Al 化合物を針状 α -Fe₂O₃ 粒子の粒子表面に被覆すればよいことがわかった。

【 0 0 4 7 】殊に、Al 化合物が結合剤樹脂とのなじみにおいて大きな効果があり、Al 化合物を被覆した針状 α -Fe₂O₃ 粒子と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物中での分散性もよく、ベースフィルム上に塗布した場合には、ベースフィルム上で機械的配向がスムーズに行われるので、得られた磁気記録媒体用非磁性下地層は、表面平滑性が優れており、強度も優れていることがわかった。

【 0 0 4 8 】さらに、検討を進めた結果、針状 α -Fe₂O₃ 粒子が平均長軸径 0. 0 5 ~ 0. 2 5 μ m、平均短軸径 0. 0 1 0 ~ 0. 0 3 5 μ m、粒度分布が幾何標

準偏差で 1. 4 0 以下及び軸比 2 ~ 2 0 である場合には、得られた磁気記録媒体用非磁性下地層は、より表面平滑性が優れており、強度も優れていることがわかった。

【 0 0 4 9 】このような結果が得られたのは、針状 α -Fe₂O₃ 粒子に Al 化合物を被覆したことにより結合剤樹脂とのなじみがよくなり分散性が向上しただけではなく、塗膜組成物を塗布し硬化した塗膜において、粒子表面の Al 化合物による表面活性度が改善されるために塗膜の乾燥後の溶剤ヌケが充分に行われると共に残存カーボンが少なくなることも表面平滑性と強度とに作用したのではないかと考えている。

【 0 0 5 0 】尚、特開昭 6 2 - 2 9 5 2 1 7 号公報には、Si、Cr および Al の少なくとも 1 種の元素を含む化合物にて粒子表面が被覆された α -Fe₂O₃ 粉末が磁性層に含有させている磁気記録媒体が開示されているが、この場合には非磁性のカーボンブラック等を添加する場合と同様に、高密度記録化を阻害するばかりでなく、薄膜化をも阻害している。従って、前述の通り、磁気テープの表面からの磁化深度を浅くして、磁気テープの薄膜化が不十分となる。

【 0 0 5 1 】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

【 0 0 5 2 】尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の平均長軸径、平均短軸径、軸比は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

【 0 0 5 3 】粒子の粒度分布は、以下の方法により求めた幾何標準偏差値 (σ_g) で示した。即ち、12 万倍の電子顕微鏡写真に写っている粒子 3 5 0 個の長軸径を測定し、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に等間隔にとった長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が 5 0 % 及び 8 4. 1 3 % のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値 (σ_g) = 個数 5 0 % の時の長軸径 (μ m) / 個数 8 4. 1 3 % の時の長軸径 (μ m) に従って算出した値で示した。

【 0 0 5 4 】また、比表面積は BET 法により測定した値で示した。

【 0 0 5 5 】針状 α -Fe₂O₃ 粒子に被覆される Al 量及び各元素量は蛍光 X 線分析により測定した。

【 0 0 5 6 】溶剤ヌケは、試料粉末を溶剤 (MEK) に充分に浸した後、6 0 °C で 2 4 時間乾燥し、乾燥後の試料粉末のカーボン量 (C) を「CARBON/SULFUR ANALYZER EMIA-2200」(株)堀場製作所製)を用いて測定し、残存カーボン量を定量して求めた。残存 C 量が少ないほど、溶剤の強固なインターラクションが少なく好ましい。

【0057】光沢は、「グロスメーター UGV-5 D」(株)島津製作所製)を用いて塗膜の45°光沢を測定して求めた。

【0058】表面粗度Raは、「Surfcom-575A」(東京精密(株)製)を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定した。

【0059】塗膜強度は、「オートグラフ」(株)島津製作所製)を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「AV T-120 (JVC製)」との相対値で表した。相対値が高いほど良好であることを示す。

【0060】磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を使用し、外部磁場10kOeまでかけて測定した。

【0061】磁気シートの光透過率は、「光電分光光度計UV-2100」(株)島津製作所製)を用いて測定した線吸収係数で示した。線吸収係数は次式で定義され、値が大きい程、光を透しにくいことを示す。

線吸収係数(μm^{-1}) = $\ln(1/t)/FT$

t: $\lambda = 900\text{nm}$ における光透過率(-)

FT: 測定に用いたフィルムの塗膜組成物層の厚み(μm)

尚、線吸収係数が1.2以上(膜厚4.0 μm)であれば、VHS規格で定められている光透過率0.8%以下を満足させることができる。

【0062】<針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成>

実施例1~22及び比較例1~8;

【0063】実施例1

針状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子粉末(平均長軸径0.21 μm 、平均短軸径0.021 μm 、軸比10.0、BET比表面積110.0 m^2/g)10kgを一端開放型レトルト容器中に投入し、回転駆動させながら空気中で470℃で60分間加熱脱水し、更に650℃で120分間焼きなまし処理を行い針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末を得た。

【0064】得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末は平均長軸径0.15 μm 、平均短軸径0.025 μm 、B

ET比表面積52.5 m^2/g であった。

【0065】次いで、得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末をエッジランナー型粉碎機(サンドミル: (株)松本鋳造鉄工所製)で乾式粉碎し、更に、当該粉碎物を水中に攪拌・混合し、ラインミル型粉碎機(ホモミックラインミル: 特殊機工業(株)製)により湿式粉碎を行い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を含む懸濁液を得た。

【0066】得られた当該懸濁液に2.5 mol/l の硫酸アルミニウム水溶液1320 ml (針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対しAl換算で1.78重量%に該当する。)を添加した後、1 mol/l のNaOH水溶液を加え、pH6.0とし、30分間混合・攪拌した。

【0067】混合・攪拌した後、常法により濾過、水洗、乾燥し、次いで、エッジランナー型粉碎機(サンドミル: (株)松本鋳造鉄工所製)により圧密処理をした。

【0068】得られたAl化合物が被覆された針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末の平均長軸径0.15 μm 、平均短軸径0.026 μm 、軸比5.8、粒度分布は幾何標準偏差1.35であり、BET比表面積51.8 m^2/g であった。また、粉末のpHは6.3であった。

【0069】尚、濾過性は、定性濾過試験により、濾過面積122.7 cm^2 の5号濾紙を用いて、負圧50 cmHg 下において200 cc の濾液を得るのに必要な時間は、2.6分であった。

【0070】実施例2~22及び比較例1~8

被処理粒子粉末の種類、Al化合物の種類及び添加量、その他の化合物の種類及び添加量並びに処理pHを種々変化させた以外は、実施例1と同様にして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を生成させた。尚、比較例5及び6は針状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子としたものであり、比較例7及び8はマグネタイト粒子を焼成して得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子である。

【0071】この時の主要製造条件及び諸特性を表1乃至表2に示す。

【0072】

【表1】

実施例 及び 比較例	針状 α -Fe $_2$ O $_3$ 粒子粉末の生成					針状 α -Fe $_2$ O $_3$ 粒子粉末の生成					針状 α -Fe $_2$ O $_3$ 粒子粉末の生成				
	針状 α -FeOOH					脱水処理					A) 化合物の被覆				
	長軸径 (μ m)	短軸径 (μ m)	軸比 (-)	BET 比表面積 (m^2/g)	温度 ($^{\circ}C$)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}C$)	時間 (分)	焼きなまし処理	種類	Al被覆 添加量 (wt%)	処理pH (-)	種類	添加量 (wt%)	処理pH (-)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9						
実施例 1	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	1.78	6.0	—	—	—
2	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		NaAlO $_2$	5.00	8.0	—	—	—
3	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		NaAlO $_2$	10.00	7.0	—	—	—
4	0.25	0.023	10.9	75.3	470	60	650	120		AlCl $_3$	0.50	7.0	—	—	—
5	0.25	0.023	10.9	75.3	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	5.00	7.0	—	—	—
6	0.30	0.026	11.5	46.2	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	10.00	6.0	—	—	—
7	0.30	0.026	11.5	46.2	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	40.00	6.0	—	—	—
8	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	3.55	7.0	3号水ガラス	1.0	7.0
9	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	3.55	7.0	3号水ガラス	2.0	6.0
10	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		NaAlO $_2$	5.00	7.0	3号水ガラス	10.0	7.0
11	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		NaAlO $_2$	5.00	7.0	3号水ガラス	40.0	6.0
12	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	3.55	6.0	4号水ガラス	1.0	7.0
13	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		NaAlO $_2$	2.00	8.0	硝酸チタニル	5.0	7.0
14	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		AlCl $_3$	5.00	7.0	硝酸マンガン	3.2	7.0
15	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	4.32	8.0	硝酸ニッケル	5.0	7.0
16	0.21	0.021	10.0	110.0	470	60	650	120		Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	3.55	7.0	硝酸亜鉛	4.0	7.0

実施例	針状 α -Fe ₂ O ₃ 粒子粉末の生成						被覆針状 α -Fe ₂ O ₃ 粒子粉末の生成								
	針状 α -FeOOH			脱水処理			焼成			A1化合物の被覆			その他の化合物の被覆		
	長軸径 (μ m)	短軸径 (μ m)	軸比 (—)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	種類	Al換算 添加量 (wt%)	処理pH	種 類	添加元素	元素換算 添加量 (wt%)	処理pH	
比較例															
実施例7	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.55	7.0	硫酸亜鉛	Zr	5.0	7.0	
18	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.55	7.0	シリカ	Zr	5.0	7.0	
19	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.55	7.0	スズ酸ソーダ	Sn	10.0	7.0	
20	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	NaAlO ₂	2.00	8.0	アモルファス	Sb	10.0	7.0	
21	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.55	7.0	3号水ガラス +シリカ	Si Zr	3.0 2.0	7.0	
22	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	NaAlO ₂	5.00	7.0	4号水ガラス +硫酸亜鉛	P Zn	1.0 1.0	7.0	
比較例1	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	—	—	—	—	—	—	—	
2	0.25	0.023	10.9	470	60	650	120	—	—	—	—	—	—	—	
3	0.30	0.026	11.5	470	60	650	120	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.005	7.0	—	—	—	—	
4	0.21	0.021	10.0	470	60	650	120	NaAlO ₂	80.0	7.0	—	—	—	—	
5	0.21	0.021	10.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	0.25	0.023	10.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	*0.17	0.12	1.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8	*0.34	0.28	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

*はマグネサイト粒子を被覆して得られた α -Fe₂O₃を用いた。

実施例 及び 比較例	得られた被覆針状 α -Fe ₂ O ₃ 粒子粉末の特性										
	長軸径 (μ m)	短軸径 (μ m)	軸比 (-)	幾何 標準偏差 σ_s	BET 比表面積 (m^2/g)	Al含有量 (wt%)	その他の被覆元素		透過生産性 σ_v (m/kg)	透過時間 (分)	溶剤ヌケ 残存C量 (wt%)
							元素	含有量 (wt%)			
実施例1	0.15	0.026	5.8	1.35	51.8	1.78	—	—	4.22×10^{11}	2.6	0.420
2	0.14	0.026	5.4	1.34	50.1	5.01	—	—	8.80×10^{11}	3.8	0.380
3	0.16	0.028	5.7	1.36	43.2	9.89	—	—	1.01×10^{12}	7.3	0.362
4	0.20	0.030	6.7	1.38	38.9	0.49	—	—	9.87×10^{11}	5.6	0.450
5	0.21	0.032	6.4	1.37	34.6	4.98	—	—	4.86×10^{11}	2.8	0.380
6	0.24	0.033	7.3	1.36	31.3	9.91	—	—	5.26×10^{11}	3.3	0.353
7	0.25	0.034	7.9	1.37	26.5	38.80	—	—	6.23×10^{11}	3.5	0.296
8	0.15	0.026	5.8	1.35	53.6	3.56	Si	0.98	8.80×10^{11}	4.1	0.420
9	0.15	0.026	5.8	1.34	51.5	3.54	Si	1.78	1.03×10^{12}	8.2	0.396
10	0.16	0.027	5.9	1.35	48.7	4.86	Si	8.85	2.42×10^{12}	12.2	0.333
11	0.16	0.029	5.5	1.36	59.9	4.96	Si	32.80	3.56×10^{12}	13.8	0.301
12	0.16	0.026	6.2	1.36	54.1	3.56	P	1.01	2.11×10^{11}	3.1	0.450
13	0.15	0.026	5.8	1.35	49.8	1.98	Ti	4.98	5.23×10^{11}	3.8	0.421
14	0.17	0.025	6.8	1.35	47.6	4.92	Mn	3.02	4.21×10^{11}	4.2	0.376
15	0.15	0.028	5.4	1.36	48.8	4.32	Ni	4.86	3.56×10^{11}	3.1	0.392
16	0.16	0.025	6.4	1.35	47.7	3.55	Zn	4.00	6.24×10^{11}	3.9	0.415

実施例 及び 比較例	得られた被覆針状 α -Fe ₂ O ₃ 粒子粉末の特性									
	長軸径 (μ m)	短軸径 (μ m)	軸比 (-)	幾何 標準偏差 σ_s	BET 比表面積 (m^2/g)	Al含有量 (wt%)	その他の被覆元素		透過生産性	
							元素	含有量 (wt%)	減過比抵抗 α_v (bu/kg)	透過時間 (分)
実施例7	0.16	0.026	6.2	1.35	49.1	3.53	Zr	4.58	3.21×10^{11}	2.6
18	0.15	0.026	5.8	1.35	48.9	3.52	Zr	4.88	3.30×10^{11}	2.2
19	0.18	0.027	6.7	1.36	51.1	3.56	Sn	8.52	4.56×10^{11}	2.8
20	0.18	0.027	6.7	1.35	50.0	2.01	Sb	7.66	3.68×10^{11}	2.1
21	0.15	0.026	5.8	1.36	46.9	3.53	Si Zr	2.96 1.89	8.91×10^{11}	6.1
22	0.16	0.026	6.2	1.36	47.8	4.89	P Zn	0.99 1.00	9.00×10^{11}	7.2
比較例1	0.14	0.025	5.6	1.36	52.0	-	-	-	4.74×10^{12}	42.0
2	0.23	0.030	7.7	1.37	38.5	-	-	-	5.32×10^{12}	59.5
3	0.26	0.034	7.6	1.38	33.6	0.005	-	-	1.74×10^{12}	25.0
4	0.17	0.032	5.3	1.37	38.0	73.92	-	-	9.32×10^{12}	20.0
5	#0.21	0.021	10.0	1.33	-	-	-	-	-	-
6	#0.25	0.023	10.9	1.32	-	-	-	-	-	-
7	0.17	0.12	1.4	1.56	13.8	-	-	-	-	-
8	0.34	0.28	1.2	1.78	6.7	-	-	-	-	-

#は針状 α -FeOOH粒子粉末である。

【0076】＜磁気記録媒体用非磁性下地層の製造＞

実施例23～44及び比較例9～16；

【0077】実施例23

実施例1で得られた針状 α -Fe₂O₃粒子粉末を用いて、まず、当該 α -Fe₂O₃粒子粉末と結合剤樹脂、
溶剤とを混合し、固形分率75重量%でプラストミルを

用いて30分間混練した。しかる後、所定量の混練物を取り出し、ガラス瓶にガラスビーズ及び溶剤とともに添加し、ペイントコンディショナーで6時間混合・分散を行った。

【0078】得られた塗膜組成物の最終組成は、下記の通りである。

Al被覆針状 α -Fe₂O₃粒子粉末

100重量部

スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂

10重量部

カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂

10重量部

シクロヘキサノン

40.9重量部

メチルエチルケトン

102.2重量部

トルエン

61.3重量部

【0079】得られた塗膜組成物を厚さ14 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションを

用いて55 μ mの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることによりシート状試料片を得た。

【 0 0 8 0 】 得られたシート試料片のヤング率は 1 2
1、光沢は 1 8 2 %、表面粗度 R a は 1 1. 2 n m であ
った。

【 0 0 8 1 】 実施例 2 4 ~ 4 4 及び比較例 9 ~ 1 6

実施例 2 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 8 で得られた針状 α -F

e; O, 粒子 (但し、比較例 5 及び 6 は針状 α -F e O

O H 粒子である。) を用いて実施例 2 3 と同様にして磁
気記録媒体用非磁性下地層を得た。

【 0 0 8 2 】 この時の諸特性を表 5 及び表 6 に示す。

【 0 0 8 3 】

【 表 5 】

実施例 及び 比較例	非 磁 性 下 地 層 の 特 性				
	非磁性粒子粉末	塗膜光沢度 4 5°	塗膜 表面粗度 R a	塗膜 ヤング率 相対値	塗布膜厚み
		(%)	(n m)	(-)	(μ m)
実施例 23	実施例 1	182	11.2	121	3.8
24	2	179	12.0	132	3.7
25	3	179	11.8	128	3.8
26	4	168	14.2	136	3.6
27	5	167	14.0	136	3.7
28	6	161	14.8	143	3.9
29	7	163	14.6	146	4.0
30	8	185	11.2	125	3.9
31	9	187	11.0	126	3.9
32	10	176	11.8	119	4.1
33	11	165	13.2	123	4.2
34	12	185	11.4	119	3.6
35	13	183	11.4	118	3.6
36	14	182	11.6	123	3.8
37	15	183	11.4	123	3.8
38	16	179	12.2	120	3.7

【 0 0 8 4 】

【 表 6 】

実施例 及び 比較例	非磁性下地層の特性				
	非磁性粒子粉末	塗膜光沢度 45°	塗膜 表面粗度 Ra	塗膜 ヤング率 相対値	塗布膜厚み
		(%)	(nm)	(-)	(μm)
実施例39	実施例17	176	12.6	125	3.8
40	18	188	11.8	121	3.8
41	19	180	11.6	124	3.8
42	20	176	12.0	129	3.7
43	21	193	10.8	135	3.9
44	22	183	11.8	118	3.8
比較例9	比較例1	155	21.6	88	3.9
10	2	158	17.6	89	4.1
11	3	158	17.6	95	3.6
12	4	136	18.8	96	4.0
13	5	102	31.6	93	4.4
14	6	121	28.8	101	4.6
15	7	91	41.6	60	3.8
16	8	72	84.8	30	3.6

【0085】＜磁気テープの製造＞

参考例1～10；

【0086】参考例1

実施例23で得られた磁気記録媒体用非磁性下地層の上にC₀被着型磁性酸化鉄粒子粉末（平均長軸径0.20 μm 、平均短軸径0.029 μm 、軸比6.8、粒度分布は幾何標準偏差1.38であり、BET比表面積48.2m²/g）を用いて、まず、磁性粒子粉末と結合

C₀被着型磁性酸化鉄粒子粉末
スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂
研磨剤
潤滑剤
硬化剤
シクロヘキサノン
メチルエチルケトン
トルエン

100重量部

10重量部

10重量部

10重量部

2.5重量部

5重量部

52.2重量部

130.5重量部

78.3重量部

【0088】得られた塗膜組成物を厚さ14 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーターを用いて15 μm の厚さに塗布し、次いで、乾燥させることによりシート状試料片を得た。得られたシート試料片

剤樹脂と、溶剤とを混合し、固形分率76重量%でブラストミルを用いて30分間混練した。しかる後、所定量の混練物を取り出し、ガラス瓶にガラスビーズ及び溶剤とともに添加し、ペイントコンディショナーで6時間混合・分散を行った。

【0087】その後、研磨剤、潤滑剤及び硬化剤とを加え、さらに、15分間混合・分散した。塗膜組成物の組成は下記の通りであった。

にカレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応して0.5インチ幅にスリットして磁気テープを得た。

【0089】得られた磁気テープのH_cは889Oe、

角型比は 0.89、光沢は 178%、表面粗度 R_a は 6.0 nm、ヤング率は 133、線吸収係数は 1.21 であった。

【0090】参考例 2 ~ 10

実施例 23、30 及び 43 並びに比較例 9 及び 14 で得

られた磁気記録媒体用非磁性下地層を用いて参考例 1 と同様にして磁気記録媒体を得た。

【0091】この時の諸特性を表 7 に示す。

【0092】

【表 7】

参 考 例	磁 気 テ ー プ の 特 性								
	使用した 下地層	使用した磁性粒子粉末	保磁力 H _c (Oe)	角型比 (-)	塗膜光沢度 45° (%)	塗膜 表面粗度 R _a (nm)	塗膜 ヤング率 相対値 (-)	塗布膜厚み (μm)	線吸収係数 (μm ⁻¹)
参考例1	実施例23	Co被着Fe ₃ O ₄ 粒子粉末 (長軸径 0.20 μm 短軸径 0.029 μm H _c 850 Oe σ _s 81.3 emu/g Co含有量 4.52 % Fe ²⁺ 含有量 16.5 %)	889	0.89	178	6.0	133	1.2	1.21
2	" 30		893	0.88	175	6.8	136	1.4	1.20
3	" 43		896	0.90	181	5.6	136	1.2	1.22
4	比較例9		877	0.85	142	11.2	108	1.4	1.08
5	" 14		869	0.83	125	13.6	115	1.4	1.15
6	実施例23	金属磁性粒子粉末 (長軸径 0.13 μm 短軸径 0.017 μm H _c 1580 Oe σ _s 128.9 emu/g BET比表面積 52.9 m ² /g Co含有量 5.9 % Al含有量 1.1 % B含有量 1.0 %)	1628	0.88	235	5.6	128	1.4	1.31
7	" 30		1611	0.88	232	5.6	126	1.4	1.28
8	" 43		1652	0.89	238	5.2	132	1.4	1.29
9	比較例9		1590	0.86	172	18.8	93	1.2	1.15
10	" 14		1569	0.85	150	31.6	108	1.2	1.13

【 0 0 9 3 】

【発明の効果】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層は前出実施例に示した通り、ベースフィルムとしての強度と表面性に優れているので、前出参考例に示した通り、磁気記録媒体とした場合において光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層が得られ

る。

【 0 0 9 4 】また、針状 α -Fe₃O₄ 粒子の粒子表面に Al 化合物を被覆したことにより、被覆処理後の濾過、洗浄処理における濾過性が向上した為に、作業性が格段に良くなるという効果も得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 大杉 稔

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 原田 俊治

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 磯合 勝

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 高間 和志

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸
田工業株式会社創造センター内